

公開特許公報

昭53—95588

③Int. Cl.²
H 01 L 35/34

識別記号

④日本分類
99(5) J 32
100 D 1

庁内整理番号
6603—57
6741—51

⑤公開 昭和53年(1978)8月21日

発明の数 2
審査請求 未請求

(全 23 頁)

⑥サーモパイルの製法

⑦特 願 昭52—7910
⑧出 願 昭52(1977)1月28日
⑨発 明 者 パルボ・ラーグ
アメリカ合衆国カリフォルニア
州94040マウンテンビュー市チ

⑩出 願 人 エスレーアベニュー504
コンパニー・アンデュストリエ
ル・デ・テレコミュニケーション
・シト・アルカテル
フランス国パリー市75008リュ
・ド・ラ・ボーム12番
⑪代 理 人 弁理士 木村正巳

明 細 書

1. 発明の名称 サーモパイルの製法

2. 特許請求の範囲

1. α 型および β 型のシリコン—ゲルマニウム合金材料を平行四辺体にのこぎり引きし、これらの α 型および β 型のシリコン—ゲルマニウム合金平行四辺体をスライスに切断し、各スライスの両側の大きな面を表面仕上げして各スライスのこれらの大きな面の両方が互いに平行となるようにし、これらのスライスを洗浄し、各スライスの少なくとも一方の大きな面をサーモパイル作動温度以上の温度の軟化点を有し高抵抗性で前記シリコン—ゲルマニウム合金の熱膨張係数に大略整合した線形熱膨張係数を有するガラスの粉で被覆し、このようにガラスを被覆した各スライスをこのガラスの軟化温度に近い温度で焼付けてガラス粉の粒子を互いにおよび前記スライスに局部的に結合せしめ、このようにガラスを被覆したスライスをひとつのガラス層がふたつのシリコン—ゲルマニウム合金スライ

スの間に介在するようにして重ね合せてサンドウイッチ積み重ね体を形成させ、このようなサンドウイッチ積み重ね体をガラスによつてふたつのスライスが中間のガラス層と共に結合されるような温度まで加熱し、それぞれのこれらの熱結合サンドウイッチ積み重ね体の外側の大きな面の少なくとも片方をサンドウイッチ積み重ね体の全体の厚さが所定の厚さとなるまで薄く表面仕上げし、各表面仕上げしたサンドウイッチ積み重ね体の少なくとも片面にガラス粉を被覆し、複数のガラス粉被覆サンドウイッチ積み重ね体を所望するサーモパイルの型式に依存して所定の導通型に配列して積み重ねて第1の密封アセンブリを形成し、この第1の密封アセンブリを前記中間のガラス層が融解し前記シリコン—ゲルマニウム合金層が結合するまで加熱し、この焼結した構造体を成層に垂直にスライスして積層構造体を形成し、この積層構造体の異なる導通性の積層シリコン—ゲルマニウム素子の端部を相互接続して所定の電圧および電

力出力を有するサーモパイルを形成する工程を包含する、シリコン-ゲルマニウム合金を使うサーモパイルの製法。

2. 特許請求の範囲第1項記載の方法において、前記相互接続の工程に先立つて前記積層構造体があたかも最初のシリコン-ゲルマニウム合金材料であるかのようにして前記積層構造体を再処理し、この際スライス切りのすべてを積層に垂直に行なうようにしたことを特徴とする、サーモパイルの製法。

3. 特許請求の範囲第1項記載の方法において、各ガラス被覆作業に先立つて前記シリコン-ゲルマニウム合金材料を特別の加湿材で被覆して前記ガラスと前記シリコン-ゲルマニウム合金との間の加湿と付着とを強めたことを特徴とする、サーモパイルの製法。

4. 特許請求の範囲第3項記載の方法において、前記加湿材被覆工程に、前記スライスの大きな面のすべてに窒素化シリコン Si_3N_4 を化学蒸気沈着することを包含せしめたことを特徴とする、サーモパイルの製法。

(3)

の製法。

8. 特許請求の範囲第1項記載の方法において、前記相互接続工程に、前記シリコン-ゲルマニウム合金の熱膨張係数とは少なくとも20%異なる熱膨張係数を有する金属素子をサーモパイル素子の端部に結合することを包含せしめたことを特徴とする、サーモパイルの製法。

9. 特許請求の範囲第1項記載の方法において、前記相互接続工程に、金属素子を前記サーモパイル素子の両端部に取付け、このようにして得たアセンブリを前記金属が前記シリコン-ゲルマニウム合金と少なくとも部分的に反応するに十分な温度まで加熱して前記金属と前記サーモパイル素子との間に低抵抗のオーミック接触を形成せしめることを包含させたことを特徴とする、サーモパイルの製法。

10. 特許請求の範囲第1項記載の方法において、サーモパイルの全体を電気絶縁物中に浸して絶縁を計ると共にサーモパイルを環境内の有害物質から保護することを特徴とする、サーモパイルの製法。

(5)

る、サーモパイルの製法。

5. 特許請求の範囲第4項記載の方法において、窒素化シリコン層の上に二酸化シリコン SiO_2 の被覆を化学蒸気沈着により沈着せしめることを特徴とする、サーモパイルの製法。

6. 特許請求の範囲第1項記載の方法において、相互接続の工程に先立つてサーモパイルの端部をラッピングし、次いでガラス粉を被覆し、次にこのガラス粉を前記構造体に熱結合せしめ、このようにガラスを被覆したサーモパイル端部を再ラッピングし、このようなガラスの被覆とラッピングの工程を、このラッピング工程において空隙または欠陥がなくなるまでくりかえしてこれによりサーモパイルの両端部における相互接続間のブリッジングを防止するようにしたことを特徴とする、サーモパイルの製法。

7. 特許請求の範囲第1項記載の方法において、前記相互接続工程に、別体のシリコン含有素子を前記サーモパイル素子の端部に結合することを包含させたことを特徴とする、サーモパイルの製法。

(4)

の製法。

11. 特許請求の範囲第1項記載の方法において、サーモパイルのひとつの側面に溝を掘り、この溝に金属のワイヤまたはリボンを置き、このサーモパイルおよび金属ワイヤまたはリボンを一括に、前記金属が前記シリコン-ゲルマニウム合金と共融体を形成する温度まで加熱することを包含する、サーモパイルの製法。

12. 特許請求の範囲第1項記載の方法において、別体の金属リード線をサーモパイルの少なくともひとつの側面に、各金属リード線的一端がサーモパイルの一端と整合し、各金属リード線の整合端部が熱素子に接続するように結合する工程を包含することを特徴とする、サーモパイルの製法。

13. n型およびp型のシリコン-ゲルマニウム合金材料を平行四辺体にのこぎり切断し、このn型およびp型のシリコン-ゲルマニウム合金平行四辺体をスライスに切断し、各スライスの両側の大きな面が互いに平行となるように表面

仕上し、このように表面仕上げスライスを洗浄し、各スライスの方の大きな面に高抵抗を有する絶縁体を被覆し、この絶縁体を前記スライスに結合せしめ、それぞれの結合した絶縁体被覆スライスの外側の未被覆の大きな面をこのスライスが所定の所望厚さとなる点まで表面仕上し、前記絶縁体を被覆したスライスを複数個これらのスライスが隣接するもの同志前記絶縁体の層で分離されかつ所望のサーモパイルの型式に従つて所定の導通型式の配置となるように積み重ねて第1の密封アセンブリを形成させ、この第1の密封アセンブリを結合させて中間の絶縁体層が前記シリコン-ゲルマニウム合金層を保持するようにし、相反する導通性の積層シリコン-ゲルマニウム素子の部分の少なくともふたつの端部を相互接続して所定の電圧と電力出力を有するサーモパイルを形成する工程を包含する、シリコン-ゲルマニウム合金を使うサーモパイルの製法。

3. 発明の詳細な説明

(7)

またはその両者により排出しようとする時にはこのような構成としてある。

ひとつの従来型式の半導体サーモパイルをあげると、これはひとつまたは複数個の電気的に相互接続した熱電対から成る。これらの熱電対は直列、並列または直並列に接続した配列体としてある。各個の熱電対は一般に一方はn型他方はp型の導電性を有するふたつの熱素子から成るものである。n型およびp型の導電特性については固体物理の用語を参照されたい。n型の導電特性とは導通が主として負のキャリアたとえば電子の移動の結果生ずるものであり、p型の導電特性とは導通が主として正のキャリアたとえば正孔の移動の結果生ずるものである。このような熱電対の熱素子は導電性ブリッジまたは電極により一方の側面を電気的に相互連結してある。熱電対ひとつだけの場合にはこの熱電対の電気出力はその対向する非相互連結端部に設けた適宜な接点から得られる。この熱電対の出力接点もまた導電性のものであつて、サーモパイルがひとつ以上の熱電対でできて

(9)

本発明は、熱電対の原理として周知の原理により固体材料(または液体材料)内に生ずる熱の一部を電力に変換することによつて電力を発生させる熱電対配列体(以下これをサーモパイルと呼ぶ)、およびこのようなサーモパイルの製法に関する。さらに詳しくは本発明は半導体サーモパイルおよびその製法に関する。

熱電気の原理により熱から電力を得ることは周知であり、これは特定の用途に既に広く用いられている。このような手段によつて電力を得る装置は熱電気発電器として知られている。熱電気発電器は一般に、この発電器と一体の部分とするかまたは別体の部分とした熱源と、この熱源に一方の側面を熱的に結合させ他方の側面をヒートシンクに熱的に結合させたサーモパイルと、熱損失を最少限とする熱絶縁体と、発電器の外部ケースを包含する各種の構造部材とから成る。廃熱をすてる冷い側の熱交換器は発電器の外側に熱的に結合されており、屢々この発電器と一体の部分としてある。ことに熱を放射によりまたは自然対流により

(8)

いる場合にはこのサーモパイルの他の熱電対に電気的に相互連結してある。多重熱電対サーモパイルの場合には出力端子は少なくともふたつの熱電対のそれぞれのひとつの出力接点に連結してある。このサーモパイルはまた多数個の物理的に分離した熱電対で構成してもよい。これらの熱電対は電気的に相互連結してある。またこのサーモパイルはひとつ以上の熱電対を包含するものシリックマトリックスで構成してもよく、この場合これらの熱電対は中間電気絶縁層を介し互いに機械的または合金的に取付けてあり、かつ電気的に相互連結してある。

ひとつの熱電対中の熱素子の寸法および形状およびひとつのサーモパイル中の熱電対の数は詳細設計で定まる。すなわち詳細設計においてはそのサーモパイルに要求される電気的出力および電圧、このサーモパイルによつて得られるまたは要求される熱量およびサーモパイル中の熱電対の作動温度が考慮される。熱電気発電器の効率は一校にそのサーモパイルの熱電対を横切る温度差に比例し、

(10)

かつ発電器に用いられる熱電材料の基本特性に依存する特性指数として知られる量に比例する。熱電気材料が定められかつ作動温度がきめられると、ひとつの熱電気発電器によつて生ずる電力はおおよそこれに包含される熱電気材料の全横断面積に比例する。発電器の出力電圧は直列接続の熱電対の数に比例する。横断面積に対する各熱素子の長さの所要比率は一般に電力出力値が減少するにつれ増大する。これは熱電気発電器の所要電圧出力値がこのために要求される電力出力とはどちらかという関係がないからである。

このようにしてたとえば数十または数百ワットの電力レベルの電力を発生する熱電気発電器においては数ボルト程度から数十ボルト程度の出力電圧を必要とする。たとえば心臓のペースメーカーとして人体に埋め込まれる発電器のような一般にマイクロワットまたはミリワット級の小出力の小型の熱電気発電器は数ボルトの範囲の電圧を生ずることが要求される。若干所要電力を減少せしめることはこのように通常は所要電圧出力を比較的減

(11)

所要電圧よりもはるかに低い電圧のものか、または所要電圧出力ではあるが所要電力よりもはるかに大きな電力のものかのいずれかのサーモパイルを製造することが通常であつた。いずれの場合でもこの熱電気発電器の変換効率が犠牲になる。

前者の場合には低出力電圧を所要の値に変換する電圧変換器が必要となる。この変換のプロセスにおいては電力の損失が生じ、従つてサーモパイルはこの電圧変換後に適宜な電力が得られるように最終所要電力よりも大きな電力を発生するように設計されねばならない。所要電力出力よりもはるかに大きな電力を発生させる後者の場合には、変換効率が悪くなる。何故ならば比例的に多量の熱を発電器を動かせるのに必要とされるからである。この変換効率における損失に加えていずれの場合においても発電器の寸法はより大きな燃料要求を収容するために増加せしめなければならない。また同じ理由から発電器コストも大きく増加することになる。

熱電気エネルギー変換に普通用いられる熱源は、

(13)

少せしめなくとせし得ることである。もちろんこれは非常に小電力の発電器における熱電対の数がこれよりもはるかに大きな出力の発電器における熱電対数と等しくとも、前者においては熱電気材料の総量が著しく減少されることを意味するのである。この結果前者における各個の熱素子の長さと同横断面積との比は後者に比較して極端に大きなものとなる。事実、最も普通に用いられる熱電気材料の場合には、この比はマイクロワット級およびミリワット級のものでは屢々極端な値となり、多用途に要求される電圧を直接発生せしめ得るような最適なサーモパイルを作ることが不可能となる。

最も普通に用いられる熱電気材料でこのようなサーモパイルを製造することが不可能な理由は、これらの材料が屢々充分な機械的強度をもたず、このため高い電圧で小電力のサーモパイルとして要求される長さ対断面積の比率を極端に大きくしかつ破損の生じない熱素子を作ることができないからである。この結果、所要電力出力ではあるが

(12)

各種化石燃料、崩壊に際して発熱する放射性材料、集束させたまたは集束させない太陽熱、原子炉により発生する熱、各種エンジンからの廃熱などを燃焼せしめるバーナから成る。このような従来の熱源のどれとも関連させて用いられるサーモパイルは熱源の温度と熱電気発電器の周囲環境に廃熱を放出する熱交換器の温度との間で作動するのである。冷い側のこの熱交換器は熱源の温度よりも低い周囲環境の温度よりも高い温度で作動する。マイクロワット級またはミリワット級の電力を生ずる最も小出力の熱電気発電器のサーモパイルは一般にモノシリックマトリックスであつて、その各個の熱素子および熱電対は中間の電気絶縁層を介して機械的または合金的に互いに結合しているものである。熱素子と熱電対との間の相互の電氣的接続は一般にサーモパイルの両端に位置せしめる。このサーモパイルの電気出力導線は両端部の熱電対から出ている。モノシリックマトリックス中に熱素子および熱電対を包含せしめる理由は、長さ対横断面積の割合が極端であることから各個

(14)

の熱素子が極度に機械的に弱く、とである。各個の熱素子の横断面積は一般に極端に小さい。これはサーモパイルの寸法の窮屈さが熱素子の高さを制約するからである。この型式のサーモパイルの構造でさえも、如何に小さな熱素子横断面積を最も普通に使用される熱電気材料で達成できるかについての限界が通常存在する。既述のように、この限界は一定レベルの電力出力において得られる最高電圧かまたは一定電圧において得られる最小電力出力かを制限する。熱源として放射性同位元素を使用する典型的な小出力熱電気発電器を第1図に例示してある。この図において01は外部ケース、02は核熱源、03は熱絶縁体、04は熱い側のコネクタ、05はサーモパイル、06は緩衝部材、07は外部端子を示す。放射性同位元素は恐らくはマイクロワット級およびミリワット級の電力を発生する全自動型長寿命小型熱電気発電器用として最も広く利用されている熱源である。

基本的には、熱電気材料を定義するのに普通用いられる3つの特性、すなわちシーベック係数、

(15)

差いた熱電気材料の多くは内因性である。外因性の特性はn型およびp型の導電性を与えるように適当な不純物をドーピングして得るものである。非常に細いワイヤの形とした金属を使つて熱電氣的に電力を発生させることがある。このような金属は比較的効率の悪い熱電気材料であるが、これらを熱素子の長さに対する横断面積の比率を高くする

とを可能にし、この結果電力出力の値の小さく出力電圧の高い熱電気発電器を得ることを可能にする。しかし変換効率は外因性半導体に比較して低く、所要燃料量または装置寸法またはこれらの両方をぎせいとすることものである。この理由から小電力出力に設計されたサーモパイルの製作に上述の通常使われる化合物または合金またはこれらの両方を使用することに明らかな利点がある。このことはこのようなサーモパイルでは通常高い出力電圧を発生させることが不可能であつても云えることである。

熱から電力を生じさせるのに通常使われる3つの一般的な外因性半導体材料のグループのそれぞれ

(17)

電気抵抗および熱電率を有する材料はすべて熱電気材料であると云える。既述のように、熱電気材料から得られる変換効率は性能指数として知られる量に比例する。ひとつの材料の性能指数はシーベック係数の平方の商として、また電気抵抗と熱伝導との積として定められる。本発明者の研究の結果通常の用途のものとして最も効率のよい熱電気材料は外因性半導体である。金属および絶縁体も外因性半導体と同じように熱を電力に変換するのに用いることができるが、これらの材料で得られる変換効率は外因性半導体で得られる変換効率よりも著しく低い。しかし外因性半導体を用いたものでも、異なつた材料では熱電気変換の能力に相違がある。すなわち性能指数には大きな差がある。従つて異なつた外因性半導体で得られる変換効率は半導体によつて大きな差を生ずるのである。

熱電気エネルギー変換に最もよく使われる外因性半導体はビスマスおよびテルル、鉛およびテルルを包含する化合物および合金およびけい素およびゲルマニウムの合金である。これらの金属結合に

(16)

これは伝統的にこの分野において確立された地位を占めている。各グループの性能指数および最高動作能力は大きく異なる。テルル化ビスマスおよびこれを利用した化合物および合金は基本的には低温材料であつて250℃ないし300℃程度をこえた温度では信頼性をもつて動作できない。しかしこれは低温すなわち室温近辺ではどんな材料よりも高い最高の性組指数を有するものである。テルル化鉛およびこれを利用する化合物および合金は約500℃ないし600℃の温度まで動作する比較的高温の材料である。テルル化鉛を基礎とする材料の性能指数はテルル化ビスマスを基礎とする材料の性能指数よりも若干低い。けい素-ゲルマニウム合金は約1000℃の温度まで動作する。この合金の性能指数はテルル化鉛を基礎とする材料の性能指数よりも若干低い。一般に、熱電気装置の変換効率は熱電気材料の動作温度差および性能指数の両方に比例するものであるので、外因性半導体の前述の3つの一般的なグループは比較的満足できる変換効率を呈するサーモパイルおよび熱電気発電

(18)

器の製造を可能にすることがわかつた。

熱電気発電器の変換効率を最適化すると、使用した熱電気材料とは比較的關係なしに、最適発電器効率における熱電対の熱い側の温度は発電器電力レベルの関数となり、この発電器からの所望電力が小さいほど発電器効率を最適化する熱い側の温度が低くなる。一般に、小さなミリワット電力出力範囲に設計された熱電気発電器の変換効率は、最適変換効率において300℃ないし400℃程度またはそれ以下のサーモパイル熱側温度を有するものである。マイクロワット出力範囲では、最適効率に対応するサーモパイル、熱側温度は一般に200℃以下である。テルル化ビスマスを基礎とする合金および化合物およびテルル化鉛を基礎とする合金および化合物、ことに前者はこのような温度において普通使用されるすべての熱電気材料のうち最高の性能指数を有するので、これらの材料を小電力出力熱電気発電器に用いるべきであることは明かであろう。熱電気発電器の変換効率のみの考慮に基づけば、この決断はさけられないもの

(19)

電圧出力を得ることは不可能であるという理由は、これらの材料が比較的こわれ易く弱く、そのため長さ対横断面積の割合を十分に極端な値とした熱素子を作ることとを可能にする製造方法が採用できないことにある。

従来の小電力熱電気発電器技術の上述およびその他の欠点は本発明のシリコン-ゲルマニウム合金を用いる小電力小型の熱電気発電器により克服される。本発明の熱電気発電器の製法は、 α 型および β 型のシリコン-ゲルマニウム合金インゴットを平行四辺体にのこぎりで切り、このようにして得た α 型および β 型のシリコン-ゲルマニウム合金平行四辺体をスライスに切断し、各スライスの両側の大きな面を表面仕上してこれらが互いに平行になるようになし、このようにして得たスライスを清掃し、サーモパイルの所望動作温度以上の温度の軟化点を有し、シリコン-ゲルマニウム合金の熱膨張係数にほぼ等しい線形熱膨張係数と高い抵抗とを有するガラスの粉で各スライスの少なくとも一方の大きな面を被覆し、このように被

(21)

であり、事実小電力熱電気発電器技術の現在の技術レベルをなしている。テルル化鉛およびテルル化ビスマスの合金および化合物を使用する熱電気発電器の変換効率はミリワットおよびマイクロワット級の電力範囲のような非常に小さい電力レベルでは比較的高いが、この発電器の大抵の応用分野における要求を満足させるに十分な大きな出力電圧を得ることは一般的に可能とは云えない。従つて、出力電圧を高めるためまたは大電力レベルにおいて直接に高い電圧を得るために電圧変換器を用いるために発生電力の観点から発電器を過大に設計することは非常識なことではない。

前述のように、このような過程の結果、効果または寸法のいずれにおいても本当には最適化されてない電力変換システムとなる。もし電圧変換器を用いると、電力変換システムの全体の信頼性はまたぎせいにされる。これはこのシステムに電子構成部品を追加するためである。熱電気材料としてテルル化鉛およびテルル化ビスマスの合金および化合物を用いる小電力熱電気発電器から適当な

(20)

覆したスライスのそれぞれをガラスの軟化点に近い温度で焼結してガラス粉の粒子を互いにおよびスライスに結合せしめる工程を包含する。その後各ガラス被覆スライスは他のガラス被覆スライスと積み重ねてガラス層がふたつのシリコン-ゲルマニウム合金スライス間にできるようにする。次いでこのサンドウイッチ構造体を空気炉内に置きガラスがふたつのスライスを中間のガラス層と共に結合するに十分な温度まで加熱する。その後このサンドウイッチ構造体の外側の大きな面を表面仕上して全サンドウイッチ構造体が所定の厚さとなるようにする。シリコン-ゲルマニウム合金スライスをガラス層に結合した後このような表面仕上を行なう目的は、スライスがもしこれらが中間ガラス層において支持されてない場合にはこわれてしまう程度まで薄くするためである。

各表面仕上したサンドウイッチ構造体の少なくとも一方の面にガラス粉を被覆し、このような複数のガラス粉被覆サンドウイッチ構造体を所望の型のサーモパイルによつて予じめ定められた導電型

(22)

の配列で積み重ねる。次いでこのように積み重ねたサンドウイッチ構造体を炉内に入れ、中間ガラス層がとけてSi-Ge層を保持するに至るまで加熱焼結する。このように焼結した構造体を積層の方向と垂直にスライスして積層構造体を作るのである。次いで積層スライス内の相反する導電型の素子間を相互接続して、サーモパイル構造としての所望電圧および電力要求が与えられるようにする。接続はまたこの積層構造としたサーモパイルの冷い側にも行ない、電圧出力が取り出せるようにする。

サーモパイルの寸法が極端に小型であることが望まれる場合には、積層スライスを丁度元のシリコン-ゲルマニウム合金スライスのように上述の工程に従つて再処理する。この再処理作業においては、すべてのスライス切りは積層方向に垂直に行なつて極端に小型のサーモパイルを作るのである。

或る場合においては各ガラス被覆作業に先立つてシリコン-ゲルマニウム合金材料に特別の加

(23)

ひとつの好適な実施例においては、相互接続は各別のシリコン-ゲルマニウム被覆素子でなされる。この被覆素子は単一の層として施され、次いで所望パターンにエッチングされるか、またはマスクを介して所望パターンに沈着を行なう。全体のサーモパイルは好適にはガラス内に入れて絶縁し、かつサーモパイルを周囲の汚染物質から保護する。好適な実施例においては、サーモパイルの出力リード線はこのサーモパイルの冷い側に形成したふたつの出力溝に金属のワイヤまたはリボンを設置してサーモパイルおよび金属ワイヤまたはリボンを、この金属がシリコン-ゲルマニウム合金と共融体を形成するふたつの温度のうちの低い方の温度にまで加熱する。これによつて金属とシリコン-ゲルマニウム合金との間の部分反応を生じて良好な電気的接触を与える。

シリコン-ゲルマニウム合金の性能指数は、ミリワットおよびマイクロワット級の電力範囲の熱電気発電器で最適変換効率を得るような低温におけるテルル化鉛およびテルル化ビスマスの化合物

(25)

剤を施してガラスとシリコン-ゲルマニウム合金との間の加湿と附着性を強めるようにする。ひとつの好適な実施例においてはこの加湿被覆はスライスの大きな表面の全部に窒素化シリコン Si_3N_4 の蒸気の沈着により施す。この被覆は様々な厚さとすることができ、好適には2500 オングストロームの厚さとする。或る場合にはこの窒素化シリコン層の上に二酸化シリコン SiO_2 の被覆を化学蒸気沈着により施すことがのぞましい。この二酸化シリコンの層はまた様々な厚さとすることができ、2000 オングストロームの厚さが一般に適當である。

サーモパイルの両端部の接続間のブリッジングをさけるため、相互接続工程に先立つてこのサーモパイルの両端部をラッピングしてここをガラス粉を被覆してこのガラス粉をその後構造体に熱結合するのである。次いで被覆したサーモパイルの両端を再びラッピングしてラッピング中に生じた気泡または不完全部分がなくなるまで工程をくり返す。

(24)

および合金よりも可成り低いが、シリコン-ゲルマニウム合金の機械的および強度的な特性はこのような性能指数の低さをおきながら余りあるメリットを生ずることがわかつた。本発明の上述の方法によれば、各個の熱素子に長さ対横断面積の極端な割合を持たせることができる。すなわち既知のテルル化鉛およびテルル化ビスマスを基礎とする化合物および合金で可能である値よりも1桁または2桁も大きな割合とすることができるのである。本発明製法によれば、ミリワットまたはマイクロワットの電力範囲の要求に大抵応じ得るに適當な電圧出力を直接得ることができる。

シリコン-ゲルマニウム合金の変換効率は基本的にはテルル化鉛およびテルル化ビスマスの合金および化合物から得られる変換効率よりも低い、この差は実質的な性能指数の比較を基礎として考えると大きくないのである。その理由は、最適変換効率におけるサーモパイル熱側温度は他の材料によるサーモパイルよりもシリコン-ゲルマニウム合金サーモパイルではわずかに大きいからであ

(26)

る。これは、様々な技術を基礎とするサーモバイルの交換効率が実質的な性能指数にきびしく基いて考えられるものと余りかけはなれていないことを意味する。しかし熱電気発電器交換効率における差のすべては、シリコン-ゲルマニウム合金を基礎とする小電力発電器は電圧変換器を使用することなく、また適当な電圧を生じさせるような余計な電力を発生させることなく、その電圧値を直接的に生ぜしめることができるという事実によつて全く無視することができるのである。前述のように、これらの余計な電力の発生および電圧変換器の使用は、ともに電力変換システムの効率をそこなうがばかりか、電力変換システムの寸法および信頼性をそこなうのである。シリコン-ゲルマニウム合金を用いる小電力熱電気発電器の交換効率は、電力システム全体の考慮を基礎として他の熱電気材料を使用するものに比較できることを見出した。シリコン-ゲルマニウム合金を使う小電力熱電気発電器が他のすべての小電力熱電気発電器に比べてはつきりとした利点と云える点は、こ

(27)

施例について詳述する。

第2図に特に示すように、本発明方法はn型およびp型のシリコン-ゲルマニウム合金インゴット10を平行四辺体12にのこぎり引きすることから開始する。この平行四辺体は所定のサーモバイルに要求される所望の設計形状の多数の熱素子を作るのに適当な寸法としてある。この場合各種の工程中における損失を補償するようにひとつのサーモバイルに必要な数以上の熱素子がとれるようにすることが必要である。出来上りの熱素子の長さの方向に計つた平行四辺体の寸法は最終熱素子の長さよりも長くしなければならない。これによつて各種製造工程中に生ずる長さ方向の熱素子の片寄りを許容するようにするのである。平行四辺体の厚さと幅とは、任意所定の列の仕上つた熱電対中の熱素子の数に対して適当な数のスライスに切ることができるように設定すべきである。

使用したシリコン-ゲルマニウムの原材料は限定するわけではないが溶融成長材料、圧縮材料および真空調造材料などのどんな形のもののシリコ

(28)

のような小電力熱電気発電器では適当な電圧出力を得るために失われる余計な電力を作り出すことが不要であることである。この利点は電力変換システムの寸法を全体的に小さくし、かつシステムの信頼性を増している。人体内に埋設できる医療用装置および超小型通信システム等のような熱電気発電器の多くの適用例において、これらの利点は決定的なものとなる。可成り高い出力電圧を直接的に得ることができる小電力シリコン-ゲルマニウム熱電気発電器は従来も製作されていたが、シリコン-ゲルマニウム合金で高い電圧を直接的に得る能力を得ながら小電力出力値の範囲を非常に小さなミリワットおよびマイクロワット範囲内の電力出力レベルにおいて得ることは従来はできなかった。

従つて本発明の目的は、ミリワットおよびマイクロワット範囲において直接的に高い電圧を得ることができる極端に小型の半導体サーモバイルを提供するにある。

以下本発明を添付図面に例示したその好適な実

(29)

シ-ゲルマニウム合金でよい。このシリコン-ゲルマニウム合金は、任意のドーブ材料を使つて任意かつすべてのドーピングレベルにおいてn型およびp型導電特性を持たせるようにドーブする。このようにして得たn型およびp型のシリコン-ゲルマニウム合金インゴットは両方とも平行四辺体12にのこぎり引きする。

n型およびp型のシリコン-ゲルマニウム合金の平行四辺体12は次いでサーモバイル中の熱素子の設計厚さよりもわずかに厚い厚さにスライスする(40)。もし熱素子の設計厚さがシリコン-ゲルマニウム平行四辺体を適当な収量でスライスされ得る値よりも著しく薄くなると、すなわち破損による不当な損失を招くことがない値よりも著しく薄くなると、平行四辺体はこの厚さが熱素子の設計厚さよりもはるかに厚い厚さであつても良好な歩留りが得られる厚さにスライスすることとする。

機械的ラッピングを包含する任意の表面仕上技術を用いることにより、各n型およびp型のシリコン-ゲルマニウムスライス14の両面は、各ス

(30)

ライスの大きな面16が良好な表面仕上であり、各スライスのふたつの大きな面16が平行であるように仕上げをかけられる。サーモバイル内の熱素子の設計厚さは、破損を心配することなく取扱いことができるようなスライスの厚さ以上であり、各n型およびp型のシリコン-ゲルマニウム合金スライスは、最終の厚さが熱素子の設計厚さよりも可成り厚い場合でさえも、破損なく取扱えるに適當な厚さに表面仕上げする。

既知の洗浄法によつて、たとえば化学的、機械的およびまたは熱的な洗浄法によつて、スライス14を洗浄して、各スライスの面16に外部のよごれがついていないようにする。このようなよごれは冷却材に由来する膜の形成およびまたは処理工程中に用いられる研磨材を包含する処理工程および通常の取扱いに原因するものである。

各シリコン-ゲルマニウム合金スライスをサーモバイルに結合するのに用いられる電気絶縁材料によつては、スライス14に特別の表面被覆を施してこの電気絶縁材料とシリコン-ゲルマニウム

(31)

またこのガラスにはたとえば他の酸化物を別の構成成分として包含する。多くのガラスをこの目的のために用いることができるが、ガラスが線形の膨張係数を有し、この膨張係数がサーモバイルに用いたシリコン-ゲルマニウム合金の膨張係数とよく合つたものであり、その軟化温度がサーモバイルが最終的にその使用用途のために動作する最も高い温度よりもさらに高い温度であることが重要な点である。使用ガラスの電気抵抗はこれが有効な電気抵抗体であるように十分な高い値であるべきである。またその熱伝導性は最終的に得られるサーモバイルの熱損失を最小限とするように可能な限り低い値とすべきである。

シリコン-ゲルマニウム合金サーモバイルに用いて好結果であつたガラスは、限定するわけではないがオーエンス、イリノイス社によつて製造されたEE2およびEE9という型番の製品、キンブル社によつて製造されたCV 635という型番の製品およびコーニング社によつて製造された1720という型番の製品である。色々な粒子寸法のものが

(33)

合金との間の加湿および添着性を強めさせる。所望により既知の化学蒸気沈着法をスライスの大きな表面の全部に窒素化シリコン Si_3N_4 の被覆を沈着するのに用いるべきである。この被覆は様々な厚さにすることができるが、25000オングストロームの厚さが通常は適當であることが見出された。ある場合には、窒素化シリコン層の上に二酸化シリコン SiO_2 の被覆を化学蒸気沈着で施すことが望ましい。この場合には、二酸化シリコン層は様々な厚さとすることができるが、通常は2000オングストロームの厚さが適當である。化学蒸気沈着は窒素化シリコンおよびまたは二酸化シリコンの沈着に具合よく用いることができるが、これに拘らず他の方法によつてこれを行なつてもよいことに注意すべきである。

ガラスの粉と液体媒質とのスラリを次に用意する。このガラス粉はサーモバイル中の電気絶縁体として使うに適する任意のガラスから成るものとすることができる。ガラスは二酸化シリコンをその主要成分のひとつとして包含するものである。

(32)

使われたが、入手容易な粒子寸法で細いものであつてサーモバイルの熱素子を分離する電気絶縁体の最終厚さよりもはるかに粒径の小さいものがよい。

スラリの液体媒質は、ガラスまたはシリコン-ゲルマニウム合金と化学的に反応しない任意の液状薬品でよい。これは残渣をのこさずに蒸発してしまふ薬品であるべきである。ひとつの好適な薬品としてはアルミアセテートにニトロセルローズを希薄に溶した溶液があげられる。

スラリー中のガラスと液体媒質との割合は変えることができる。シリコン-ゲルマニウム合金スライスへスラリーを施す方法が通常はスラリーの組成を決定することになる。スライスに機械的にスラリーを施して被覆する場合には、このスラリーは通常は濃厚でペースト状のものとする。沈殿法によつてシリコン-ゲルマニウムスラリーを被覆する場合には、スラリーは液体媒質中のガラス濃度を比較的希釈したものとする。

スラリー18はこれをシリコン-ゲルマニウム合

(34)

金のスライスの少なくとも一面の大きな面16にそそぐことによりまたはこれを機械的にひろげることにより、またはこれら両方の手段により、仕上つたサーモパイルの各熱素子間の電気絶縁体に所望の最終厚さよりも厚い厚さにシリコン-ゲルマニウム合金のスライスに施される(第3A図)。このように被覆したスライス14は乾燥せしめてスラリー18の液体媒質を蒸発させ、あとにガラス粒子のみが残るようにする。プレーディング技術を用いてガラス被覆したスライス14をドライブレード処理して均一な厚さとして、ガラス被覆18の頂面がシリコン-ゲルマニウム合金スライス14の表面16と平行になるようにする。この工程は数1000分の1ミリまたはそれ以上のガラスの厚さが仕上つたサーモパイルの電気絶縁体として望ましい場合に通常は適当なものである。もしこれよりも薄い厚さが熱損失を減少せしめるために望まれるならば、このガラスの付着に次に述べる沈殿法を用いることが普通である。

沈殿法においては、希釈したスラリーすなわちガ

(35)

ルマニウム合金スライス14にテープまたは薄いシートの形で、またはたとえばスパッタリングのような沈着技術かまたは化学的な沈着により施すことができる。もしこのガラスをたとえばガラステープまたはガラスシートのような方法で機械的に施すものとすれば、このガラスは気撹性または後の処理工程中に残渣を残さずに分解する性質の結合材により一時的にシリコン-ゲルマニウム合金スライスに添着しておく。

第3B図において示すようにスライスの取扱いを容易にするためにシリコン-ゲルマニウム合金のガラスを被覆したスライスのそれぞれを、使用したガラスの軟化点に近い温度で焼付ける。この焼付工程は空気炉内で行なり。スライスはこのようにガラスの軟化点近傍まで加熱されるので、ガラス粒子は互いに局部的に結合され、またシリコン-ゲルマニウム合金の表面に結合されるのである。この工程の目的は取扱いを容易にするためだけのことであつて、通常ガラスの完全融解を伴ない全面的な結合を得るのが目的でない。この工程

(37)

ラスの量に対し、媒質の量を非常に多くしたスラリーを容器に入れる。この容器の底部にはシリコン-ゲルマニウム合金スライス14を互いに重なり合わないようにして敷きつめてある。液体媒質を蒸発させる。このようにすると液体媒質中に懸濁していたガラス粒子は容器の底部に均一に沈殿する。従つてここに置いたシリコン-ゲルマニウム合金スライス14の上にも均一に沈殿することとなる。スライス14に施したガラス18の厚さは、液体媒質中に入れたガラスの量および容器中に入れた液体媒質の量に従つて変るものである。この工程中においては、蒸発中にスラリーをかきまわさずにしずかにしておくことおよびシリコン-ゲルマニウム合金のスライス14の頂面16を正確に垂直に対して直角な姿勢としておくことが重要である。これによつて均一な被覆厚さとシリコン-ゲルマニウム合金スライスの表面と被覆表面の平行関係が保証され、このスライスに附加的な機械的処理を施す必要をなくするのである。

また他の方法としては、ガラス18はシリコン

(36)

で用いられる加熱時間は通常はその目的を達成するに充分なだけの時間すなわち数分間程度である。

次にシリコン-ゲルマニウム合金のスライスとガラスの第1の密封複合体を形成する。仕上つたサーモパイルにおける各熱素子の厚さはガラス被覆したシリコン-ゲルマニウム合金スライス14のの厚さ以下であると仮定すると、被覆をしないシリコン-ゲルマニウム合金スライスをガラス被覆をしたスライスの上に置いて、ガラス層18がこれらふたつのシリコン-ゲルマニウム合金スライス14の間に形成されるようにする(第3C図)。これらのガラス被覆スライスによつてサンドウィッチ構造体20となるのである。サンドウィッチ状に積み重ねたシリコン-ゲルマニウム合金スライス20を適宜の結合用部材上に置き、これらを空気炉内に収容する。適当なおもしを各サンドウィッチ体または積層体20の上にのせ、これらをガラスの軟化点より高い温度にまで加熱する。この積層体はガラスが融解しシリコン-ゲルマニウム合金スライスに結合するのが保証されるような

(38)

適当な時間の間最終焼付温度で保持される。積重体20の頂部におもしをのせることは各ガラス層とシリコン-ゲルマニウム合金層との間の接触を容易にし、この結果一般に結合の程度を改善することができる。しかし或る場合にはこのようなおもしなしにこの工程を行なうことも可能である。積重体20はその後室温にまで冷却される。この冷却の速度はシリコン-ゲルマニウム合金スライスとガラスとの間の熱膨張の差の結果発生するひび割れの可能性が最少限度となるような速度とする。

サンドウイッチ構造体の熱結合後、これらの構造体は次の処理工程において各個のシリコン-ゲルマニウム合金スライスとして処理される。しかしこれに先立ちサンドウイッチ構造体の中心に対して、ガラス層のいずれの側におけるシリコン-ゲルマニウム合金はたとえばラッビングまたはエッチングのような有効な表面仕上法によつてその厚さを減じせしめる。すなわちこれによつてサンドウイッチ構造体20のシリコン-ゲルマニウム合

(39)

とガラス層とが交互に存在するように積み重ねられるのである。これに加えてこれらのスライスは好適には、 n 型および p 型のシリコン-ゲルマニウムスライスが、仕上つたサーモバイルに望ましい最終回路配置に依存して或る周期性をもつて積み重ねられるようにする。たとえばもしサーモバイルの熱素子のすべてを電氣的に直列に配置した

場合には、これらのスライスは n 型および p 型のスライスが交互に積み重ねられるように積み重ねるのである。仕上つたサーモバイルにおける直並列回路配置では、同じ極性のふたつのスライスが逆の極性のふたつのスライスと交互に積み重なるようにこれらのシリコン-ゲルマニウム合金スライスを積み重ねるのである。より高次の回路構成をこのようなやり方でシリコン-ゲルマニウム合金スライスを別の積み重ねシーケンスで積み重ねることによつて行なうことができる。この所望の極性配置はまたサンドウイッチ構造体20の当初の形状を考慮に入れてなすべきである。この積み重ね体22のスライスの数は、仕上つたサーモ

(41)

金のスライスのそれは最終熱素子設計厚さとなる(第3D図)。シリコン-ゲルマニウム合金の厚さの減縮はサンドウイッチ構造体20のふたつのシリコン-ゲルマニウム合金面の間の平行関係が維持されるようにして果されるようにすることが重要である。次いでこのサンドウイッチ構造体をあたかもこれがひとつのシリコン-ゲルマニウム合金スライスであるかのように洗浄とガラス被覆の前述の工程に従つて処理する(第3E図)。これらの工程の結果、各シリコン-ゲルマニウム合金サンドウイッチ構造体のそれぞれの一方の面にガラス被覆を有するようになる。その後ガラスの表面被覆18を有する様々なサンドウイッチ構造体20を次のようにして積み重ねる。すなわちサンドウイッチスライスが、任意のシリコン-ゲルマニウム合金スライス14におけるガラス被覆18が、隣接するスライスのシリコン-ゲルマニウム合金の未被覆側に隣接するように積み重ねるのである(第3F図)。換言すれば、サンドウイッチスライスは、シリコン-ゲルマニウム合金層

(40)

イルの任意のひとつの方向に沿つて所望の熱素子の最終数と同じとするべきである。

シリコン-ゲルマニウム合金サンドウイッチスライスが前述の方法で積み重ねられた時、積み重ね体22の一方の側面は一方の端部シリコン-ゲルマニウム合金スライスの未被覆側面を露出し、一方この積み重ね体22の他方の側面は他方の端部のシリコン-ゲルマニウム合金スライスのガラス被覆面を露出するようになる。次いでガラスを被覆してないシリコン-ゲルマニウム合金スライスがガラスを被覆した面を露出した積み重ね体22の側面に配置される。この結果今や積み重ね体22の両側面は外方にシリコン-ゲルマニウム合金を露出した面となる(第3F図)。

このような積み重ね体をそのまま処理するか、またはこの積重体22の両端に電気絶縁体を配置してから処理してもよい。もし電気絶縁体を使用すれば、このような電気絶縁体は通常は、積み重ねられるシリコン-ゲルマニウム合金スライスと同じ横方向寸法を有する薄いスライスとする。

(42)

これらの電気絶縁体の一方の面には積み重ね体 22 で使つたものと同じまたは類似のガラスを被覆しておく。この絶縁体のガラス被覆面は、この被覆がそれぞれの電気絶縁体と積み重ね体の最外方のシリコン-ゲルマニウム合金スライスとの間に來るようにして最外方のシリコン-ゲルマニウム合金スライスと接触せしめて配置する。色々な絶縁材料があるが、ガラス類またはセラミツク類がこの積み重ね体の端部における電気絶縁体として使用できよう。しかしここではパイロセラムの薄いシートがこの目的に対し全く満足できるものであることを見出した。

次いでこの積み重ね体を、サンドウイッチ構造体 20 の熱結合について言及したのと同じやり方で熱結合する。最初の密封構体の形成に使用したガラスよりもサンドウイッチ構造体の最初の形成には異なつた構成のガラスを用いることができるが、これは必要要件ではないことがわかつた。事実、正確に同じ構成のガラスを両方の工程に用いることができよう。換言すれば、最初の密封構体

(43)

たは最初の密封複合スライス 26 はこのあとたとえばラッピングにより表面仕上して所望の厚さとする(第 5 E 図)。上述のように中間のガラス層の使用によりシリコン-ゲルマニウム素子を他の手段で可能な程度よりも一層薄くすることができるのである。第 3 F 図について前述したような積み重ねの工程をくり返すことによつて第 2 の密封複合体または仕上した未接触のサーモパイル 28 が得られる(第 5 F 図)。第 1 の密封複合スライスを第 2 の密封処理するに当つては最終の結合に先立つてスライス 26 を積み重ね体 28 内で正しく整合するように注意しなければならない。この点について、サーモパイル中で所望する最終の熱素子シーケンスが正確に得られるように n 型および p 型の熱素子が交互に整合するようにすることが重要である。たとえばもし最終のサーモパイル内の熱素子の全部を電氣的に直列に配列したいのであれば、第 1 の密封スライスを第 2 の密封複合体として積み重ねる時に n 型および p 型の熱素子が交互に並ぶようにすることが必要である。第 1

(45)

の形成に用いたシーケンスをサンドウイッチ構造体の結合形成に用いることは一般に何の感影響を与えるものではない。サーモパイルの所望の寸法により、適当な相互接続を熱素子スライス 14 の端部間に形成して、これらの熱素子の所望の直列または並列接続を与えることができる。しかし極端に小型のサーモパイルでは、上述の工程を、積み重ね体 22 についてもあたかもこれが第 2 図に示した最初のインゴット 10 のひとつであるかのようにしてくりかえさなければならない。このようにして積み重ね体 22 は積層方向に垂直にスライス 24 に切断される(第 4 図)。このようなスライス 24 は洗浄された後ガラス粉 18 で被覆され(第 5 A 図)、これはその後熱により焼き付けられる(第 5 B 図)。次いで、このようにしてガラスを被覆した積層スライス 24 はガラスを被覆してない積層スライスとサンドウイッチ状に積み重ねられ、これらふたつの積層スライスは上述のやり方で熱結合させられる。

このようにしてできたサンドウイッチ積層体ま

(44)

の密封スライスを結合して第 2 の密封複合体を作るのに用いるガラスは第 1 の密封複合体を作るのに用いたガラスと同じものでよい。しかし第 1 の密封複合体の形成に用いたガラスよりも低い軟化温度を有するガラスのような異なつた性質のガラスを用いることもできる。

第 2 の密封複合体の完成に先立つて最終の積み重ね工程を反復するに当つて、たとえばポリセラムのようなひとつの電気絶縁体の側部部片を n 型または p 型のシリコン-ゲルマニウム合金の薄いスライス 30 で置き換えることができる。このスライス 30 は積み重ね体の他端における電気絶縁体よりもわずかに大きいかまたはこれと等しい厚さを持たすべきである。いずれの場合においても、その厚さはこのスライス 30 が各熱素子の厚さよりも厚い厚さを持つものであつても最少限のものとすべきである。第 2 の密封複合体 28 の密封に先立つて、シリコン-ゲルマニウムスライス 30 は電気絶縁体スライス 18 と同様な方法で処理される。この処理は電気絶縁体のスライスの場合と

(46)

同様なやり方で上述のようにガラス被覆のスライス30の一方の側面の被覆をすることから成るものである。従つて仕上つた第2の密封複合体28はその側面の3つに電気絶縁体18を有するものとなる。第4番目の側面はシリコン-ゲルマニウム合金のスライスとなる(第6図、第7図および第8図)。

第2の密封複合体28のふたつの端部は次いでラッピングしてこれらふたつの端部が互いに平行でこの構造体が仕上つたサーモバイルの熱素子に望まれる長さに等しい全長を有する様にされる。このようにして処理しようとするサーモバイルの両端部はシリコン-ゲルマニウム合金熱素子の露出端部を有することとなる。ラッピングが行なわれている間にガラス中およびサーモバイルの両端、ふけるガラスとシリコン-ゲルマニウム界面に欠陥および空隙があるかどうかを連続的に検査することが重要である。もし空隙または欠陥がサーモバイルの設計長さに達しない前にサーモバイルのいずれかの端部に発見されるならば、このサー

(47)

端部間に好ましくないブリッジングを生ずるような構造体中の空隙を除去するにある。

B1-G0層30はその後エッチング、サンドブラッシングまたはその類似手段により除去され、サーモバイルの冷い方の端部にふたつの側部接触領域30'を形成する。これらの接触領域は構成しようとする直列回路の端部の熱素子の上に位置せられてゐる。しかしこれらの接触領域はガラス層18により端部熱素子から分離されている。出力リード線を設けるために溝32を接触領域30'に長手方向に掘る(第7図および第8図)。これらの溝32はシリコン-ゲルマニウム合金スライス30'を全く切断してしまふような深さではなく、このスライスの厚さの一部のみの深さに掘るべきである。

サーモバイルのそれぞれの熱素子は電気回路を形成するように相互接続される。この電気回路は、全部の熱素子を直列に接続する直列回路かまたは直並列回路をなす配置に接続する回路かのいずれかとすることができる。これらは熱素子の相互接

(48)

モバイルをいわずに、はぎ作業工程へと送ることが必要である。この作業工程は、問題のサーモバイルの端部に前述のいずれかの技術と同様な技術を用いて薄いガラス層を被覆し、このガラスの軟化温度以上の温度にまでサーモバイルを加熱する空気炉によりガラス層をサーモバイルの端部に結合せしめるものである。このガラス層は次に再び熱素子の両端部が露出するまでラッピングする。このようにすれば、最初にあつた空隙または欠陥はこの附加したガラスによつて密封されてしまう。もしこのようにしてもまだ空隙または欠陥があれば、同様の作業をもう一度またはそれ以上行なわなければならない。このような工程はサーモバイルが設計長さに達するまで、またすべての空隙および欠陥が許容限度内に減るまでくり返し行なわれる。このつぎはぎ作業に用いられるガラスはサーモバイルに用いたものと同じガラスかまたはこのサーモバイルに用いたガラスよりも低い軟化温度を有するガラスとすることができる。このつぎはぎ作業工程の目的は、相互接続をした時熱素子

(49)

続のふたつの基本的な方法である。これらのふたつの方法は以下においてAおよびBとして記載することとする。

A. 大抵の金属はシリコン-ゲルマニウム合金と比較的低温度で共融物を形成するかまたは高温において化学的に反応するので、もしこのサーモバイルの片方または両方の端部を金属対シリコン-ゲルマニウム合金接点の能力をこえた温度で使うようにするならばこのサーモバイルの片方または両方の端部を半導体接点によつてそれぞれの熱素子に接触するようにすることが必要である。ふたつのシリコン-ゲルマニウム合金熱素子のための半導体接点としてはシリコン、ゲルマニウムまたはシリコンとゲルマニウムとの合金のいずれかを使用する。これらのいずれの場合でも接触材料はシリコンにせよ、ゲルマニウムにせよ、またシリコンとゲルマニウムとの合金にせよ、通常は高い導電値を持つようにドーブされるものである。これは通常行なわれることであるが、もし接点を高温において使用するのであればこれは絶対に必

-425-

(50)

要ということではない。何故ならば上述の材料は高温においてはそれ自体高い導電性を有するものであるからである。ふたつの基本的な方法がサーモバイルの端部にこのような半導体接点を取付けるのに用いられる。第1の方法はこのサーモバイルの端部に直接に蒸着、スパッタリング、または化学的沈着によつて材料を付着せしめる方法である。このように蒸着、スパッタリングまたは化学的沈着によつて付着せしめた層には接触層の電気抵抗を最小にするに十分な厚さを持たさなければならない。この厚さには絶対的な限界値といったものは存在しないが、一般的には熱素子間接点の電気抵抗はできるだけ低くすべきであり、全体の熱素子抵抗の数10%以上であつてはならない。蒸着、スパッタリングまたは化学的沈着によつて形成した層の付着性をできるだけ高めるためにはできるだけ面を清浄にすることが重要である。たとえばもし接触材料をこのサーモバイルの端部にスパッタリングで付着せしめるならば、接触材料の付着に先立つてバックスパッタリングを行なう

(51)

度の非常に薄い厚さのシートの形のシリコン、ゲルマニウムまたはシリコンとゲルマニウムとの合金を使うことである。必ずしも行なわなくともよいが、このシリコンまたはシリコン-ゲルマニウム合金はドーブしたものとすることができ。スライシング、ラッピングまたはエッチングによつて得られるこの材料のシートはその片面に蒸着、スパッタリングまたは化学的沈着法のいずれかによつてゲルマニウムの付着処理を行なう。このゲルマニウム層は数1000オングストロームの厚さとし、高い導電性を有するようにドーブするが、このドーブは必ずしも必要なことではない。ゲルマニウムの代りに、もしこのシートがシリコン-ゲルマニウム合金であればこのシートは材料よりも高いゲルマニウム濃度のシリコン-ゲルマニウム合金を用いることも可能である。片面にゲルマニウムまたはシリコン-ゲルマニウム合金の層を有するこのシート材料を以下にのべるふたつのやり方のいずれかによつてサーモバイルの両端部に接触せしめる。すなわち第1のやり方としてはサー

(53)

ことが普通である。接触材料の蒸着、スパッタリングまたは化学的に沈着せしめた層はサーモバイルの端部を横切つて連続しているの、この層をそれぞれの中間熱素子の接点または電極から分離することが必要である。これはいくつかの異なる方法で行なうことができる。たとえば接触材料の最初の付着をマスクを介して行なうようにして、これによつて接触材料がサーモバイルの端部の所定の場所のみに付着するようにする。このようにする時は、マスクは付着に先立つて写真エッチングの技術で用意する。また標準のマスキング技術および写真エッチングの技術を使つてサーモバイルの端部において接触材料の完全な層を写真エッチングすることもできる。またサーモバイルの両端における接触材料の連続層はたとえば注意深く制御されたサンドブラストまたは溝掘りなどの機械的手段によつて回路パターンに分離することが可能である。

サーモバイルの両端部に半導体接触を形成する第2の方法は数ミクロンないし数10ミクロン程

(52)

モバイルの端部の寸法に正確に切断したものをこのサーモバイルの端部の上に配しておもしまたはばねによつて圧力を加えてサーモバイルの端部のこのシートとサーモビル自体との間が適度な圧力で接触するようにする。このシートは、ゲルマニウムまたはシリコン-ゲルマニウムの被覆がサーモビルに対面する側となるように置くのである。次いでこのアセンブリを真空炉または不活性雰囲気炉内に入れて、このシートの被覆層として用いたゲルマニウムまたはシリコン-ゲルマニウム合金の融点より僅か上廻る温度に加熱する。この炉作業は数分間のみ、すなわち接触シート上の被覆層が融解するのに十分な時間だけでよい。このようにすれば接触シートはサーモビルに結合される。

回路パターン34は前述の技術のいずれかによつてサーモバイルの端部に形成される。すなわちこれには機械的な溝掘り、サンドブラッシング、または引かきのいずれの手段を用いてもよい。どの手段を用いるにしても前もつて作つたマスクを

(54)

活性する。これは各個の熱素子はこの時にはかくれて見えないからである。サーモバイルの両端部に半導体シート接点34を取付ける第2の手段は、ゲルマニウムまたはシリコン-ゲルマニウム合金のいずれかで被覆したシートを、正確に所望の寸法とした接触パッドとして機械的に分離することである。シートは機械的な溝掘り、のこぎり切断、スライシングまたはエッチングの技術または任意のその他の手段でこれらのパッドに分離され得る。各個の接触パッドはサーモバイルの両端部の予じめ定められた位置に置かれ、このようにして、そのサーモビルに所望の回路余裕度に依存してふたつまたはそれ以上の熱素子に接触するようにする。これらのパッドはゲルマニウムまたはシリコン-ゲルマニウム合金の被覆がサーモビルに対面する側となるように配置される。これらの接触パッドを結合に先立つてサーモビルに密着せしめるには接触パッドをその位置に保持する付着手段を用いるのが普通である。この付着手段は結合作業中に残渣を残さずに分解するかまたは蒸発する

(55)

合金およびガラスの熱膨張係数に可成り接近した線形の熱膨張係数を有する材料を選択することが屢々のぞましいことではあるが、これは必ずしも必須のことではない。この金属の電気抵抗はごく低いものであるべきではあるが、この金属の電気抵抗がそれほど低くない場合にはその層の厚さを厚くすればこの点は改善されよう。一般にこの金属はサーモバイルの金属対シリコン-ゲルマニウム合金の抵抗は熱素子の抵抗に比較して非常に低いものとすべきである。この金属はサーモバイルの両端にいくつかの手段のうちのひとつによつて施すことができる。たとえば数ミクロンまたはそれ以上の厚さの金属層を化学的沈着、蒸着またはスパッタリングによつて施すことができる。これはまたサーモバイルの両端上に薄いシートの形で取付けることもできる。この場合この金属の薄いシートをサーモバイルの端面に押し付け、真空炉内または不活性雰囲気炉内でこの金属のシートとシリコン-ゲルマニウム合金熱素子との間の結合を形成するのに充分な温度で焼付けるのである。こ

(57)

ものでなければならぬ。サーモバイルの片方または両方の端部でこれらの接触パッドをその場に付着させておくには圧力をこれらの接触パッドに加えてこれらが結合作業中サーモビルに密着するようにする。この圧力はおもひまたはばねで加えるのがよい。次いでサーモビルを真空炉または不活性雰囲気炉中に入れて接触パッド上のゲルマニウム被覆またはシリコン-ゲルマニウム合金被覆の融点よりも高い温度まで加熱する。このサーモビルを室温にまで冷却すると接触パッドとサーモバイルの熱素子との間に結合が形成される。

B. サーモビル内の熱素子の電気的な相互接続を行なう別の方法としては上述の半導体接触の代りに金属接触を形成することがあげられる。サーモバイルのシリコン-ゲルマニウム合金またはガラスと低温共融体を形成しないかまたはこのサーモビルの使用または後処理工程における最高温度より下の温度で融解しない任意の金属はすべて潜在的にこの接触材料として使うことができよう。このサーモバイルのシリコン-ゲルマニウム

(56)

これらの場合のすべてにおいて、接続を希望しないサーモビル端面の部分からは金属を除去することが必要である。これは機械的手段または化学的な手段、たとえば溝掘り、サンドブラastingまたは写真エッチングで行なうことができる。この目的のためには各種のマスキング技術を利用することが好適である。また別の手段としてはこのサーモビル端面は予じめ所望の回路パターンの形としたマスクを介して金属化処理することもできよう。バルク金属接触の場合には各個の接触パッドは各個に用意し、それぞれサーモバイルの端部の所望位置に置き、これを残渣を残すことなく分解するか蒸発する材料で一時的に付着させておきこれに圧力を加えて押しつけ、次いで不活性雰囲気炉または真空炉で適当な温度まで加熱してシリコン-ゲルマニウム合金熱素子に結合せしめるのである。

いずれの場合でもこの工程は完全に清浄な状態で行なうことが必要である。接触させようとする表面をできるだけ洗滌して清浄なものとすること

(58)

は良好な接触を行なわせるのに通常最も効果のある手段である。このためたとえばスパッタ接触の場合には金属の付着に先立つてサーモバイルの両端をバックスパッタすることが最もよい。化学的、機械的および熱的な洗滌処理も行なうことができる。ひとつの金属をこの金属と半導体との間に生ずる反応の際の温度よりも低い温度で半導体表面に施して、その後でこの金属と半導体との界面を反応が生じない温度で加熱してこの界面の電気抵抗を低めることができることがわかった。これはことにスパッタリング、蒸着または化学的沈着によつて形成した接触の場合に云えることであつて、このような場合には不活性雰囲気炉または真空炉内で短い時間適宜な温度にサーモビルを加熱することが必要であつて、このようにして低電気抵抗接触が可能となるのである。熱素子間接触はすべての熱素子が直列または直並列の所望の回路パターンとなるようになされる。回路の最外端の熱素子36はサーモバイルの側面に結合したシリコン-ゲルマニウム合金スライスの端部30'に

(59)

とができるが、ガラス類は酸素欠乏雰囲気中で融解または軟化されると分解する傾向があるので空気炉内で行なう方がより有利である。たとえば耐火性金属から成る接触のような酸化に対して極端に感じ易い金属接触部の場合には、サーモビル端部の密封は接触に悪影響を与えることなく空気中で具合よく行なうことができる。

サーモバイルの端部における回路パターンを電気的に分離する別の方法はシリコン-ゲルマニウム合金、シリコンまたはたとえばパイロセラムのような他の高温材料の薄い基板を利用する。この基板に上述の方法のようにしてガラスを被覆する。このガラスを焼付け、このように処理した基板をガラス層が基板とサーモバイルの端部における電気回路との間に来るようにしてサーモバイルの端部に配置する。おもしまたはばねによつて基板とサーモビルとの界面に圧力を加え、この全構造体を基板上に施したガラスの軟化温度以上の温度の炉内に入れる。このような結合過程は空気炉内で行なうのが最も効率がよい。

(61)

接触している。サーモバイルの熱素子の接触のために用いられる共通金属は限定するわけではないが、タングステン、モリブデン、ニッケル、鉄およびアルミニウムでよい。

サーモバイルの端部における電気回路を保護するために電気絶縁層をこれらの電気回路の上に結合させてこれらの電気回路が出力リード線または出力リード面以外の所ではサーモバイルの外面から電気的に全く分離されるようにする(出力リード線は電気回路に電気的に接続されたサーモバイルの側面のシリコン-ゲルマニウム合金スライス部分である)。このような分離はいくつかの手段によつて達成することができる。ガラス層18は化学的沈着またはスパッタリングおよびおそらくは蒸着によつてもサーモバイルの端部の上に付着せしめることができる。またこれはガラス粉をのせ次いでこのガラスの軟化温度以上に加熱して結合させる前述の技術によつてサーモバイルの端部にガラスを施すことによつても可能である。この工程は真空炉または不活性雰囲気炉内で行なうこ

(60)

サーモバイルの端部を密封するのに用いるガラスはサーモビル内の環境において材料と両立し得てしかもサーモビル内の他のガラスの軟化温度に等しいかまたはこれよりも低い軟化温度を有するガラスであればどんなガラスであつてもよい。事実このガラスとしてサーモビルに既に用いているガラスと同じガラスを用いてもよい。サーモバイルの端部をここにのべた方法によつて密封する時これらの端部が完全に平坦であるかまたは互いに平行であるかまたはこれらの両条件を有するかのいずれかの状態としてあることが望ましい。これは任意の便宜な方法たとえば機械的なラッピングまたは適当な化学的処理によつて行なうことができる。

所望により、電気出力リード線38はサーモビルに取り付けることができる。これは通常サーモビルと一体部分をなさない圧縮出力リード線を使つて行なうことができるが、これのみに限ることではない。出力リード線を取付ける場合には次のふたつの方法のうちのひとつで行なうことがで

(62)

きる。第1の方法はシリコン-ゲルマニウム合金スライス30'上のあさい溝32にふたつの金属ワイヤまたはリボンの端部を配置し、これらはエポキシ、セメントまたはばねクリップのような手段により固定することより成る。溝へ出力リード線の端部を機械的に押し付けてこれをその位置に維持することもできる。各リード線38はこれらが有効な出力端子として働くようにするためシリコン-ゲルマニウム合金スライス30'と電氣的に接触せしめることが重要である。リード線とシリコン-ゲルマニウム合金スライスとの間に金属層または金属ペーストたとえば金属インジウムまたは電氣的に導通性のあるペーストのようなものを挿入すると膜々リード線とシリコン-ゲルマニウム合金スライスとの間の接触を良好にする。

サーモパイルに出力リード線を取付ける第2の方法は金属ワイヤまたはリボン38をふたつの出力溝32内に置き、サーモパイルをこの金属がシリコンとゲルマニウムと共に共融物を形成するふたつの温度のうちの低い方の温度にまで加熱する

(63)

このようにして出力リード線を除いてサーモパイルの全外面は内部回路から電氣的に分離される。實際上出力リード線として任意の金属を用いることができるが、この金属は好適にはタングステン、プラチナ、ニッケルまたは鉄とする。

サーモパイルに出力リード線を取付ける若干異なる他の方法としては、第2の密封複合体を結合するに用いた工程の変形がある。すなわち第2の密封積み重ね体の側面の絶縁体にシリコン-ゲルマニウム合金のスライスを置く代りに、この第2の密封積み重ね体をその場で絶縁体の全部と組み付ける。上述のように、電気絶縁体は片面をガラス被覆で覆われており、各絶縁体のこの面は第2の密封積み重ね体のシリコン-ゲルマニウム合金とガラスとの複合スライスに隣接して配置される。

この第2の密封複合体の処理の完成に伴なつてふたつの小径の金属ワイヤをふたつの電気絶縁体の一方に結合させる。これらの電気絶縁体は第2の密封複合体の頂面および底面に置くものである。結合はふたつのワイヤが互いに平行であるように

(65)

ことである。これによりこの金属とシリコン-ゲルマニウム合金との間に部分的な反応が生じ、良好な電氣的接触が得られるのである。屢々この加熱工程中金属リード線とシリコン-ゲルマニウム合金との界面に圧力を加えることが行なわれる。この工程は通常空気中または真空中または不活性雰囲気中で行なうことができる。

場合によつてはガラス層を加熱工程に先立つてリード線の上に置き、リード線を溝内に置いた時このリード線のまわりのシリコン-ゲルマニウム合金とガラスとの結合によりリード線とシリコン-ゲルマニウム合金の接合に対して附加的な強度を与える利点を生ずるようにする。この目的のために用いるガラスは、金属ワイヤがシリコン-ゲルマニウム合金スライスと共融物を形成する最低の温度に等しいかまたはこの温度より低い軟化温度のものとすべきである。このガラスは好適には上述の工程のようにして施され、その量はサーモパイルの側面においてシリコン-ゲルマニウム合金出力バンドを完全に被覆するに十分な量とする。

(64)

して行なわれる。しかしこれらのワイヤは分離しているがサーモパイルの熱素子と同じ方向にのびている。これらのふたつのワイヤをサーモパイルの側面に沿つて比較的短い距離だけ結合する。しかし、この結合領域はサーモパイルの側部に適宜な機械的取付手段で取付けたワイヤの長さに合致する十分な長さの領域とする。結合領域はサーモパイルの一端に接近して配置され、ワイヤはこの結合によりガラス内に完全に埋め込められている。この目的に使用するガラスはサーモパイルの他の所に使う最も低い軟化温度のガラスの軟化温度に等しいかまたはこれよりも低い軟化温度を有する任意のガラスでよい。ワイヤの非結合端部はサーモパイルの側部の点でこのサーモパイルからのびている。これらのワイヤの端部は出力端子として使用される。ふたつのワイヤの結合を完成したら、サーモパイルはラッピング処理する。この工程が終ると、必要に応じ端部のつきはき作業を行ない、ふたつの金属ワイヤの端部をサーモパイルの一端の面と平らにして見えるようにする。

(66)

上述の相互接続工程中これら出力リード線を適宜な熱素子に接続する。金属化した熱素子の相互接続のみがこの工程の出力ワイヤを有するサーモバイルの端部において可能である。しかしこのサーモバイルの他端は所望により半導体接続を利用することができる。もしシリコン-ゲルマニウム合金スライスがサーモバイルの一方の面に結合されるならば、サーモバイルの両端部に半導体熱素子相互接続を利用することが可能である。前述のように実際上任意の金属をサーモバイルの側部に結合すべきふたつの金属として用いることができるが、この金属は好適にはタングステン、プラチナ、ニッケルまたは鉄とするのがよい。

本発明方法で作るサーモバイルの実施例を以下に具体的に記載する。

(1) 熱間圧延したn型およびp型のSi 80%、Ge 20%の合金を寸法0.96 × 0.60 × 0.51 インチの平行四辺体にこのぎりで切る。このようなn型およびp型のシリコン-ゲルマニウム合金はそれぞれりんおよびほう素でドーブしたものであつ

(67)

にのせる。このアルミナの板はこれら6個のスライスが重ならないようにして収容するに十分な広さを有するものとする。このアルミナ板はその表面に高さ0.010 インチの突起を18個持っている。シリコン-ゲルマニウム合金スライスは3つの突起が各スライスを支持するようにしてこれら突起の上にのせられるのである。これらのスライスにはイーストマンコダック社製造のKMERというホットレジストを機械的に取付け、これを空気中で150℃において30分間キュアリングする(KMERは分解し、次の焼付工程で消えてしまう)。

(8) このように装架したシリコン-ゲルマニウム合金スライスおよびアルミナ板を内径6.4 cm高さ1.0 cmの円筒形のバイレックスガラス皿の底部に置く。

(9) ガラスと液体媒質のスラリをこのバイレックスの皿に注ぎ、この皿を超音波振とう機にかけて、ガラスを皿内のシリコン-ゲルマニウム合金スライスに沈殿せしめる。

(10) このガラスの沈殿が完了したらスラリの液

(69)

で、室温で約1 Ω cmの電気抵抗を有する。

(2) これらのn型およびp型のシリコン-ゲルマニウム合金平行四辺体を0.008 × 0.96 × 0.51 インチの寸法のスライスに切断する。

(3) これらn型およびp型のシリコン-ゲルマニウム合金のスライスを0.0065 × 0.96 × 0.51 インチの寸法はラッピングする。

(4) このようなスライスの全部を、蒸留水、イソプロピルアルコールおよびトリクロロエチレンの溶媒中で超音波をかけて次々に洗浄する。

(5) その後キンプル社で製造された型番OV 635というガラスをボールミルで粉砕して400メッシュ以下のこまかい粉とする。

(6) このガラス粉と液体媒質とのスラリを、イソプロピルアルコール17 ml、エチルアセテート17 ml、ガラス粉0.671 gの割合で混合することにより作る。

(7) 6個のn型のシリコン-ゲルマニウム合金のスライスを0.025 インチの厚さのアルミナの板

(68)

にのせる。このアルミナの板はこれら6個のスライスが重ならないようにして収容するに十分な広さを有するものとする。このアルミナ板はその表面に高さ0.010 インチの突起を18個持っている。シリコン-ゲルマニウム合金スライスは3つの突起が各スライスを支持するようにしてこれら突起の上にのせられるのである。これらのスライスにはイーストマンコダック社製造のKMERというホットレジストを機械的に取付け、これを空気中で150℃において30分間キュアリングする(KMERは分解し、次の焼付工程で消えてしまう)。

(8) このように装架したシリコン-ゲルマニウム合金スライスおよびアルミナ板を内径6.4 cm高さ1.0 cmの円筒形のバイレックスガラス皿の底部に置く。

(9) ガラスと液体媒質のスラリをこのバイレックスの皿に注ぎ、この皿を超音波振とう機にかけて、ガラスを皿内のシリコン-ゲルマニウム合金スライスに沈殿せしめる。

(10) このガラスの沈殿が完了したらスラリの液

で、室温で約1 Ω cmの電気抵抗を有する。

(70)

ドウィッチ構造体のガラス層は0.002インチの厚さである)。

05 上記の工程6ないし11を6個のサンドウィッチ構造体について反復し、ガラスがシリコン-ゲルマニウム合金の α 型のスライスの上に付着するようにする。

06 次に工程6ないし15をくりかえして、最終のサーモパイルを作るに充分な数の α 型および β 型のシリコン-ゲルマニウム合金スライスを重ね、処理工程中において若干の材料損失があつてもよい厚さとする。

07 次にコーニング社の型番1720のガラスのブロックをのこぎりで切断して $0.96 \times 0.51 \times 0.0885$ インチの寸法のふたつの板を形成する。

08 工程6で行なつたようにスラリを用意する。

1 型番1720のガラスのふたつのスライスのそれぞれの片面に工程7ないし11と同じようにして被覆する。

09 08個のサンドウィッチ構造体の積み重ねを、各サンドウィッチ構造体のガラス面が隣りのサン

(71)

ドウィッチ構造体のガラス面に隣接し、かつ一番下のサンドウィッチ構造体が外側に未被覆の面を向けるようにして形成する。最後に未被覆のサンドウィッチ構造体をこの積み重ね体の一番上に置く。型番1720のガラスのふたつの被覆スライスをこの積み重ね体の頂部および底部に配して、その焼付面を積み重ね体の最外方のサンドウィッチ構造体に隣接するようにする。

20 サンドウィッチ構造体と型番1720のガラススライスの積み重ね体を空気炉内で 690°C で30分間焼成して結合する。この際271グラムのステンレス鋼を積み重ね体の頂部におもしとして置く。

02 工程1ないし16を工程2.1で結合した積み重ね体について反復する。この積み重ね体は工程1のシリコン-ゲルマニウム合金平行四辺体の代りとなるのである。工程2で行なつたスライス切りをこの積み重ね体のシリコン-ゲルマニウム合金スライスの大きな面に垂直な方向に行なう。

03 シリコン-ゲルマニウム合金のふたつのスライスを $0.96 \times 0.2545 \times 0.010$ インチの寸法に

(72)

間焼付けることによつて結合せしめる。このサーモパイルの両端部は再びラッピングして熱素子の端部を露出させる。この工程は空隙の数と寸法が最少限となるまでくりかえし行なわれる。

04 ふたつのシリコン-ゲルマニウム合金スライスを5回の等間隔の横方向ののこぎり切断(熱素子に垂直)と1回の垂直方向ののこぎり切断とにより各スライスが各ののこぎり切断において完全に切断されるがこの切断はシリコン-ゲルマニウム合金スライスを残りのサーモパイルから分離するガラスをこえては貫通しないようにして行なうことにより、サーモパイルのふたつの対向する側面に溝を形成する。

05 サーモパイルの各端部のための直列電気回路の写真製版マスクを、熱素子の全部が電気的に直列に配置されるようにつかつこの電気回路がサーモパイルのふたつの側面のふたつのシリコン-ゲルマニウム合金スライスで終るように用意する。

06 熱素子の端子を露出するサーモパイルのふたつの端部を超高真空の環境下で20分間バック

09 サンドウィッチ構造体を有するようにする。この積み重ねの間熱素子の極性は積み重ね体の底部から頂部に行くに従い交番するように選択する。

04 工程2.4で得た積み重ね体を工程2.1に従つて結合する。この際271gのおもりは216gのおもりととりかえる。

05 サーモパイルの両端部はラッピングしてこのサーモパイルが熱素子の方向に0.8インチの長さとなるようにする。

06 もしこのサーモパイルの両端において熱素子とガラスとの界面に空隙があれば、型番CV 635のガラスをサーモパイルの両端部に沈殿によつて付着せしめ、ガラスを空気炉中で 690°C 、30分

(73)

-431-

(74)

スパッタする。このように各端部に1.5ミクロンの厚さのタングステン層を形成するのである。

(61) 標準の写真エッチング技術により、サーモパイルの各端部のタングステンを、好ましくない所のタングステンを除去することにより所望の電気回路にエッチングする。

(62) サーモパイルの端部の寸法に等しい寸法で厚さが0.0665インチのシリコン-ゲルマニウム合金のスライスふたつを用意し、各スライスに工程6ないし11に従つて型番CV 635のガラスを片面に被覆する。

(63) シリコン-ゲルマニウム合金のスライスを空気炉中で5分間670℃で焼く。

(64) これらのシリコン-ゲルマニウム合金スライスをサーモパイルの両端部に、アルゴン雰囲気中で690℃、30分間サーモパイルの上に100グラムのおもしろをのせて加熱して結合する。

(65) 型番1720のガラススライスを結合させたサーモパイルの両端を、この型番1720のガラスの厚さが0.0885インチないし0.005インチに減少

(75)

サーモパイルを本発明のように小型のものとすることができることのひとつの重要な利点は、異なつた材料の線形熱膨張係数が比較的問題とならなくなることである。これは材料が薄いのでおびやすいからである。このようにしてシリコンを熱素子間接続に用いることが可能となる。このようなシリコンの使用は大きなサーモパイルでは実行不可能なことである。

本発明の熱素子は横断面において正方形なものとして図示し説明したが、この断面は矩形であつてもよい。場合によつてはn型およびp型の導通特性ごとに異なる横断面積を与えてそれらの抵抗性を平衡させるようにすることが望ましいことである。

また別の実施例においては、Bi-Geスライスはラッピングに先立つてこのスライスの片面に支持ガラス層を単に結合することにより所望の薄さにラッピングできるようにする。これは上述のサンドウィッチラッピングの変形にすぎない。

さらに他の利点としては、低温用の実施例の場

(77)

するようラッピングする。溝付のシリコン-ゲルマニウム合金スライスを有するこのサーモパイルの両側を、シリコン-ゲルマニウム合金スライスの厚さが0.005インチに減少するまでラッピングする。このサーモパイルのふたつの端部は最終的にはその端部のシリコン-ゲルマニウム合金スライスが、これらのスライスとサーモパイルの端部との間に当初あつたガラスの厚さを減少させることなく、全くなくなるまでラッピングする。

(66) 出力電圧は圧接点かまたは第8図について詳述したように溝に埋設した出力リード線を介して得られる。

上述の記載においてはシリコン-ゲルマニウムスライスをその本来の薄さにまで減少させるために中間のガラス層に結合したBi-Geスライスのサンドウィッチ構造体を形成してラッピング作業に耐えるに必要な構造的な剛性を与えるものとして説明したが、積層構造体26は従来法によつて比較的厚い寸法のものとしておくことも可能である。

(76)

合たたとえばエポキシのような高抵抗性絶縁体を上述の方法に用いたガラスの代りとして使うことができる。

4. 図面の簡単な説明

第1図は従来型の放射性同位元素を熱源として使つた小出力熱電気発電機の垂直断面図、第2図は平行四辺体およびスライスに切断したシリコン-ゲルマニウム合金のインゴットの斜視図、第3A図ないし第3F図は本発明方法による工程を説明するスライスの断面図、第4図は第3F図に示した構造体をスライスに切断する状況を示すその斜視図、第5A図ないし第5F図は本発明における工程を示す構造体スライスの断面図、第6図は本発明によるサーモパイルの斜視図、第7図は第6図に示したサーモパイルの熱い端部を相互接続の一部と共に示す縦断面図、第8図は第6図に示したサーモパイルの冷い端部を出力リード線の相互接続と共に示す縦断面図である。

10...シリコン-ゲルマニウム合金インゴット、12...平行四辺体、14...スライス、16

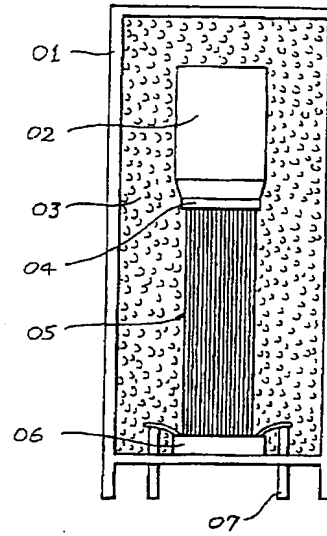
-432-

(78)

... 表面、18 ... ガラス層、20 ... 積層体、
22 ... 積み重ね体、24 ... スライス、26 ...
スライス、28 ... サーモパイル、30 ... スラ
イス、30' ... 接触領域、32 ... 出力溝、38
... 金属ワイヤまたはリボン。

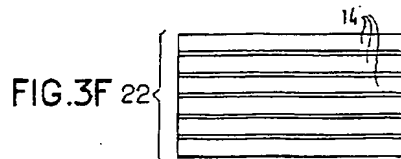
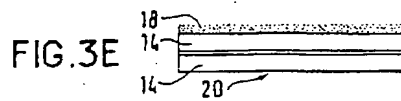
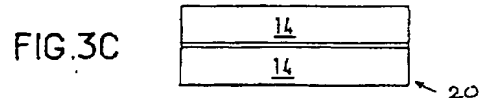
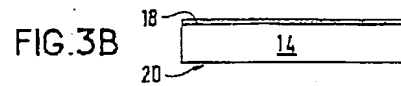
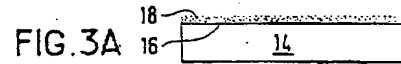
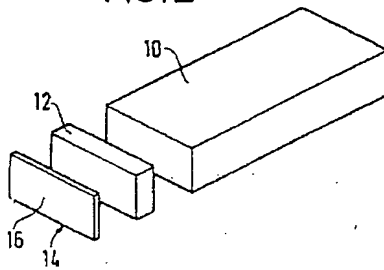
図面の添字(内容に変更なし)

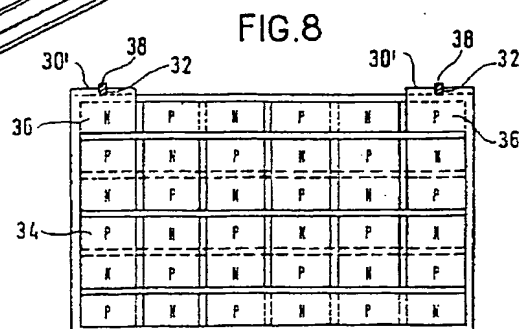
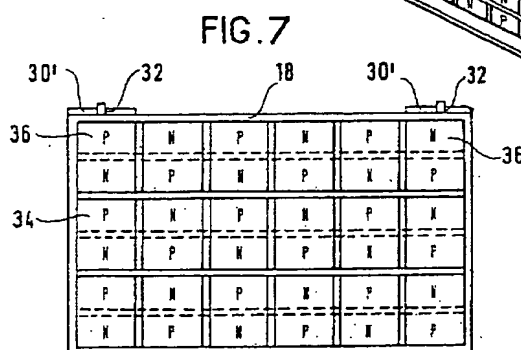
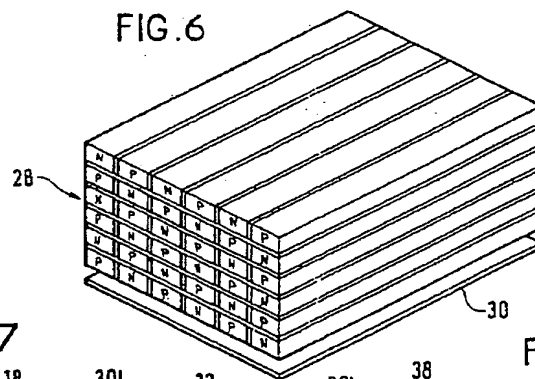
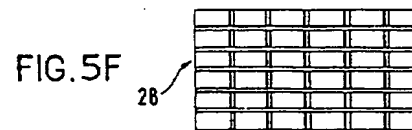
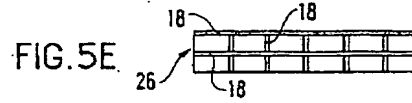
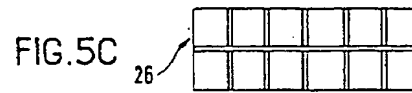
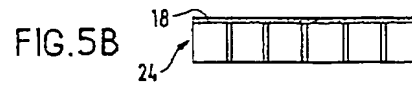
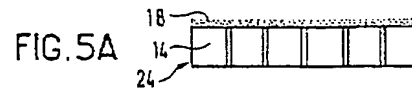
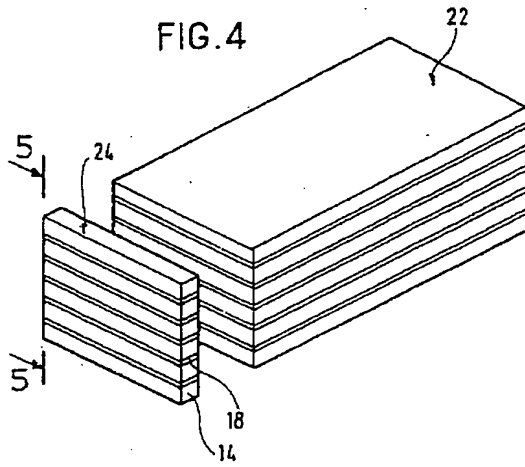
FIG.1



(79)

FIG.2






手続補正書 (方式)

特開 昭53-95588 (23)

昭和52年3月4日

特許庁長官 片山 石 郎 殿

1. 事件の表示 特願 昭 52 年 7910 号
2. 発明の名称 サーモバイルの製法
3. 補正をする者 事件との関係 出願人
氏 名 コンパニー・アンデュストリエル・デ・
テレコミュニケーション・シト・アルカ
テル
4. 代 理 人
〒100 東京都千代田区有楽町1-8-1
日比谷パークビル503(電話214-1477)
(5166) 木 正 村 
5. 通知の日付 昭和 年 月 日 発送
6. 補正により増加する発明の数
7. 補正の対象
 - (1) 発明者および代表者名を記載した訂正願書 1 通
 - (2) 委任状 1 通
 - (3) 図面の浄書 (内容に変更なし) 4 通



特許法第17条の2の規定による補正の掲載

昭和 52 年特許願第 7910 号 (特開昭 53-95588 号 昭和 53 年 8 月 21 日 発行 公開特許公報 53-956 号掲載) については特許法第17条の2の規定による補正があったので下記のとおり掲載する。 7 (2)

Int. Cl.
H01L 35/34

識別記号

序内整理番号

6428-5F

手続補正書(審査請求と同時に)

昭和 59 年 1 月 17 日

特許庁長官 若 杉 和 夫 殿

1. 事件の表示 特 願 昭 52 年 7910 号
2. 発明の名称 サーモバイルの製法
3. 補正をする者 事件との関係 出 願 人
名 称 シンカル・コーポレーション
4. 代 理 人 〒100東京都千代田区有楽町一丁目8番1号
日比谷パークビルディング519号(電話213-0686)
(5186) 木 村 正 巳
5. 補正の対象 明細書の「発明の詳細な説明」の欄
6. 補正の内容

明細書を次のように訂正します。

- (1) 第 10 頁第 8 行「もの」を「モノ」と訂正します。
- (2) 第 13 頁において、第 14 行「かせる」を「かす」と訂正し、第 17 行「収容する」を「満足させる」と訂正します。
- (3) 第 14 頁において、第 1 行「化石燃料」を「化石燃料の燃焼熱」と訂正し、第 3-4 行「を燃焼せしめるバーナ」を削除します。
- (4) 第 15 頁において、第 12 行「01」を「1」と訂正し、第 13 行「02」を「2」と訂正し、同行「03」を「3」と訂正し、同行「04」を「4」と訂正し、第 14 行「05」を「5」と訂正し、同行「06」を「6」と訂正し、第 15 行「07」を「7」と訂正します。
- (5) 第 18 頁第 8 行「性組」を「性能」と訂正します。
- (6) 第 19 頁第 12 行「サーモバイル、熱」を「サーモバイル熱」と訂正します。
- (7) 第 31 頁において、第 1-2 行「、冬スライ

スのふたつの大きな面 16 が」を削除し、第 10 行「によつて」を削除します。

- (8) 第 37 頁第 6 行「気撥」を「揮発」と訂正します。
- (9) 第 38 頁第 7 行「のの厚さ」を「の厚さ」と訂正します。
- (10) 第 45 頁第 10 行「密封処理する」を「密封処理をする」と訂正します。
- (11) 第 47 頁において、第 15 行「ガラス中」を「ガラス中に、」と訂正し、第 16 行「界面」を「との界面」と訂正します。
- (12) 第 55 頁において、第 1 行「活性する。」を「この製法においても用いることができる。」と訂正し、第 6 行「パワー」を「パッド」と訂正します。
- (13) 第 62 頁、第 16-19 行「これは・・・ことではない。」を「通常はサーモバイルと一体部分をなさない出力リード線を圧接することによつて電気接続を果すことができるので、リード線のサーモバイルへの取付けは必須ではない。」

と訂正します。

040 第63頁第3行「これらは」を「これらを」と訂正します。

045 第67頁第17-18行「インチ」を「インチ(24×15×13ミリ)」と訂正します。

048 第68頁において、第5行「インチ」を「インチ(0.2×24×13ミリ)」と訂正し、第7-8行「インチ」を「インチ(0.17×24×13ミリ)」と訂正し、第20行「0.025インチ」を「0.025インチ(0.64ミリ)」と訂正します。

049 第69頁第4行「0.010インチ」を「0.010インチ(0.25ミリ)」と訂正します。

050 第70頁第18行「0.0015インチ」を「0.0015インチ(0.038ミリ)」と訂正します。

044 第71頁において、第1行「0.002インチ」を「0.002インチ(0.05ミリ)」と訂正し、第14行「インチ」を「インチ(24×13×2.25ミリ)」と訂正します。

043 第72頁第20行「インチ」を「インチ(24

×6.46×0.25ミリ)」と訂正します。

042 第73頁第15行「0.8インチ」を「0.8インチ(20ミリ)」と訂正します。

042 第75頁において、第8行「0.0665インチ」を「0.0665インチ(1.69ミリ)」と訂正し、第20行「0.0885インチないし0.005インチ」を「0.0885インチ(2.25ミリ)ないし0.005インチ(0.13ミリ)」と訂正します。

043 第76頁第4行「0.005インチ」を「0.005インチ(0.13ミリ)」と訂正します。